УДК 543.544

Н.А.Гостева, М.Ю.Гостева

Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)

Н.В.Мальцева

ГУП «НКТБ "Кристалл" Минобразования России», г.Санкт-Петербург

НАУЧНО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ ВОЗДУХА И ВОДЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗАДАЧАМ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Обоснован единый методологический подход к анализу сложных смесей летучих органических соединений в различных средах (воздух, вода, почва), реализуемый с использованием универсальных методической и инструментальной баз. Основным аналитическим методом является высокочувствительная многовариантная капиллярная газовая хроматография в сочетании с другими эффективными процессами (газовой экстракцией, сорбционным концентрированием, термодесорбцией, криогенным фокусированием и др.), примененными в операционном ряду для пробоотбора, пробоподготовки, импульсного ввода пробы и т.д. На основании метрологических исследований предложенной базовой методики анализа многокомпонентных примесей (27 соединений в пробах воздуха) разработаны методики выполнения измерений в пробах воздуха и воды смесевых веществ: бензина, керосина, уайт-спирита и сольвента нефтяного. Предложенные принципы универсальности и унифицированности операционного ряда обеспечивают интенсификацию и удешевление их экологического контроля и мониторинга.

A unified methodological approach to the analysis of complex mixtures of volatile organic compounds in different media (air, water, soil) has been substantiated. The approach uses universal procedure and instrumental bases. The main analytical method is the highly sensitive multivariant capillary gas chromatography in combination with other effective processes (gas extraction, concentration, thermal desorbtion, cryogenic focusing, etc.), applied in the operational series for sampling, sample preparation, pulse introduction of a sample and etc.

The techniques of making measurements in samples of air and water in such mixtures as gasoline, kerosene, white spirit and oil solvent have been developed on the basis of metrological research of the suggested basic technique of multi-component impurity analyses (27 compounds in air samples). The offered principles of universality and commonality of the operational series provide intensification and price reduction of their ecological control and monitoring.

Неблагополучие экологической ситуации во многих промышленных регионах и ограниченные ресурсы биосферы требуют повышенного внимания к охране окружающей среды и, прежде всего, обеспечения мониторинга и экологического контроля веществ-загрязнителей. В настоящее время чрезвычайно острой становится необходимость достоверного контроля содержания таких распространенных загрязнителей как бензин, керосин, уайт-спирит, сольвент нефтяной, представляющих собой сложные многокомпонентные смеси летучих органических соединений (ЛОС). Отсутствие современной эффективной методической базы усугубляется сложностью идентификации таких смесей, включающих в различных сочетаниях частично совпадающие простые ингредиенты. Решение этой сложной задачи возможно лишь с использованием современного высокоэффективного метода и дорогостоящих приборов.

Единый методологический подход к анализу многокомпонентных примесей ЛОС

в различных средах (воздух, вода, почва), реализуемый с использованием единых и универсальных методического, метрологического и программного обеспечения и инструментальной базы, оснащенной приборами и комплектующими отечественного производства, важен и актуален, так как расширяет круг пользователей. Основным аналитическим методом является высокочувствительная многовариантная капиллярная газовая хроматография в сочетании с другими эффективными процессами (газовой экстракцией, сорбционным концентрированием, термодесорбцией, криогенным фокусированием и др.), примененными в операционном ряду для пробоотбора, пробоподготовки, импульсного ввода пробы и др.

Опираясь на предложенный подход к анализу ЛОС в различных средах с использованием единого приборно-методического обеспечения и универсального операционного ряда и на разработанную базовую методику анализа многокомпонентных примесей (27 соединений в пробах воздуха), проведены исследования целевых смесевых загрязнителей: бензина, керосина, уайт-спирита, сольвента нефтяного. Определив углеводородный состав загрязнителя, идентифицируя ингредиенты смеси по времени выхода, по профилю хроматограмм, характерным пикам и их соотношениям, можно судить, какой именно загрязнитель содержится в пробе. А это прямой путь к источнику загрязнений, который может быть выявлен на основании результатов анализов проб, взятых на объектах контроля или мониторинга.

С использованием базовой методики были проанализированы образцы целевых смесевых продуктов и определены условия разделения, позволяющие максимально выявить индивидуальные признаки их хроматограмм. Исследованы модельные пробы загрязненных воздуха, воды и почвы и подтверждена возможность идентификации в них смесевых ЛОС: бензина, керосина, уайт-спирита, сольвента нефтяного. При установлении смесевого вещества руководствовались соответствием состава по н-парафинам, совпадением соотношений высот пиков н-парафинов, особенностями геометрической формы групп пиков различных углеводородов, появляющихся между пиками н-парафинов. Установлено, что эффективное разделение целевых смесевых ЛОС, позволяющее их идентифицировать в составе модельных проб воздуха, воды и почвы, достигается при использовании для хроматографического разделения десорбированной из пробоотборника-концентратора, криофокусированной и термодесорбированной пробы – колонки типа «узкий капилляр» длиной 60 м с нанесенной неподвижной фазой средней полярности.

На основании метрологических исследований разработаны методики выполнения измерений концентраций целевых смесевых ЛОС в пробах промышленных выбросов в атмосферу и сточных и поверхностных вод. Методики апробированы при контроле реальных проб воздуха и воды, отобранных из выбросов в атмосферу и сбросов сточных вод промышленных объектов г.Петрозаводска (автозаправочная станция) и г.Санкт-Петербурга (строительный комбинат). Согласно методикам, пробы воздуха отбирали на сорбционные трубки-концентраторы, пробы воды переводили на сорбционные трубки-концентраторы с помощью динамической газовой экстракции. Полученные результаты (см. таблицу) подтверждают достоверность качественной идентификации смесевых ЛОС и соответствие метрологических характеристик определения их массовых концентраций требованиям ГОСТа.

Результаты исследований внедрены при проведении мероприятий по обеспечению экологического контроля и нормированию выбросов на предприятиях Санкт-Петербурга ЗАО «Котлин-Новатор», ЗАО «Фазотрон-Новатор», ООО «Электроэкология», НПФ «Экоюрус-Венто», СКТБ «Технолог» и др.

Результаты анализа проб

Источник выделения загрязнителя	Загрязняющее вещество	Концентрация, мг/м^3					
		в пробах				средняя	максимальная
		1	2	3	4		
Воздух, отобранный при сливе горючего из бензовоза в стационарные емкости АЗС:							
из-под дыхательного клапана при выключенной (включенной) ГОУ	Бензин А-76	26,51 (30,13)	24,83 (29,62)	25,38 (28,63)	24,09 (24,81)	25,20 (28,30)	26,75 (31,96)
из напорного патрубка при включенной ГОУ на выходе в атмосферу	Бензин А-76	3,52	2.57	3,62	2,86	3,14	3,92
Вода из выпуска стоков с площадок хранилища и погрузоразгрузочной	Уайт-спирит	11,84	12,29	12,86	–	12,33	13,60
	Сольвент нефтяной	6,32	6,97	5,88	–	6,39	7,75

Выводы

1. Разработан универсальный операционный ряд (технология) и базовая методика для его реализации, обеспечивающие анализ многокомпонентных органических примесей в различных средах и объектах экологического контроля и мониторинга с использованием единого унифицированного методического, метрологического и приборного обеспечения.

2. Разработаны новые методики выполнения измерений концентраций смесевых ЛОС (бензина, керосина, уайт-спирита, сольвента нефтяного) в пробах промышленных выбросов в атмосферу и в пробах сточных вод.